

PREPARATION PROCESS OF FLUORESCENT BODY

Patent Number: JP2001152146
Publication date: 2001-06-05
Inventor(s): KIJIMA NAOTO; MIWA TAIICHIRO
Applicant(s): MITSUBISHI CHEMICALS CORP;; KASEI OPTONIX CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001152146
Application Number: JP19990341856 19991201
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K11/08; C01F17/00; C01G9/08; C09K11/56; C09K11/64; C09K11/78; C09K11/84
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for surely preparing a fluorescent body which has a narrow particle size distribution of the fluorescent body particles, contains little coagulated particles, has a globular or nearly globular form, has a high purity and a uniform chemical composition and shows an excellent luminous property.

SOLUTION: In this preparation process of a fluorescent body, a solution containing the metal element constituents of the fluorescent body is atomized into an accompanying gas as fine droplets, and dried. Then, the gas accompanying the dried particles is introduced into a pyrolysis synthesis oven, heated at from 600 to 1,900 deg.C for from 0.5 sec to 10 min to generate a pyrolysate. The pyrolysate is scavenged, subsequently filled in a calcine vessel for re-heating and re-heated at a temperature which is at least 10 deg.C higher than the above pyrolysis temperature and yet within the range of from 500 to 1,800 deg.C for from 10 min to 24 hr.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-152146

(P2001-152146A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 4 G 0 7 6 C 4 H 0 0 1 D
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	B E
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-341856

(22) 出願日 平成11年12月1日 (1999.12.1)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

神奈川県小田原市成田1060番地

(72) 発明者 木島 直人

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 蛍光体粒子の粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状若しくはそれに近い形状を有し、高純度で化学組成が均一で、発光特性の優れた蛍光体を確実に製造する方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を随伴気体中に噴霧して微細な液滴となし、乾燥し、乾燥粒子を随伴する気体を熱分解合成炉に導入して、加熱温度を600～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で処理して熱分解生成物を生成し捕集し、次いで再加熱用の 10 焼成容器に充填して、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低くかつ加熱温度を500～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で再加熱処理する蛍光体の製造方法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を
随伴気体中に噴霧して微細な液滴となし、乾燥し、さら
に、熱分解合成して蛍光体を製造する方法において、乾
燥粒子を随伴する気体を熱分解合成炉に導入して、加熱
温度を600～1900℃、加熱時間を0.5秒～10
分の範囲で処理して熱分解生成物を生成し捕集し、次い
で再加熱用の焼成容器に充填して、前記熱分解合成の加
熱温度より100℃以上低くかつ加熱温度を500～1
800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で再加熱 10
処理することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項2】 前記蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体
の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を1200～19
00℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、
前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より10
0℃以上低い、加熱温度を1100～1800℃、加熱
時間を10分～24時間の範囲で調整することを特徴と
する請求項1記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】 前記蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体
の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を600～110 20
0℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、前
記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より100
℃以上低い、加熱温度を500～1000℃の範囲で、
加熱時間を10分～24時間の範囲で調整することを特
徴とする請求項1記載の蛍光体の製造方法。

【請求項4】 前記蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光
体の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を600～13
00℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、
前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より10 30
0℃以上低い、加熱温度を500～1200℃、加熱時
間を10分～24時間の範囲で調整することを特徴とす
る請求項1記載の蛍光体の製造方法。

【請求項5】 前記蛍光体の構成金属元素の金属塩を溶
解した水溶液中の金属塩の少なくとも10重量%が硝酸
塩又は酢酸塩であることを特徴とする請求項1～4のい
ずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項6】 前記液滴を分級した後、乾燥し、熱分解
合成し、再加熱処理することを特徴とする請求項1～5
のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項7】 前記分級と同時に、前記液滴の気体中の 40
体積濃度を2倍以上に濃縮することを特徴とする請求項
1～6のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項8】 前記液滴の乾燥方法が加熱乾燥であり、
該乾燥の加熱速度を毎秒400℃以下に調整することを
特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の蛍光体
の製造方法。

【請求項9】 前記乾燥工程後、乾燥粒子を100℃以
上に保温した状態で前記熱分解合成工程に移行すること
を特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の蛍光
体の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブラウン管、蛍光
ランプ、プラズマディスプレイパネル（PDP）などに
用いられる蛍光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに
用いる蛍光体は、従来、原料粉末を混合した後、坩堝な
どの焼成容器に入れて高温で長時間加熱して固相反応に
より蛍光体を生成し、ボールミルなどで微粉砕して用い
てきた。

【0003】しかし、この方法で製造された蛍光体は、
不規則形状の一次粒子の凝集体粉末からなっている。こ
の蛍光体を塗布して蛍光膜を形成すると、得られる蛍光
ランプ、蛍光ランプ、PDPなどの蛍光膜は不均質で充
填密度が低くなるため、優れた発光特性を得ることがで
きなかった。また、固相反応後にボールミルなどで微粉
砕して所望の粒径の蛍光体を得るため、物理的及び化学
的な衝撃により蛍光体粒子内や表面に欠陥が発生して発
光強度が低下するという問題もあった。さらには、原料
粉末を坩堝などの焼成容器に入れて高温で長時間加熱す
るため、坩堝から不純物が混入して発光特性の低下を避
けることができず、また、原料粉末の粒度によっては固
相反応が十分に進行せず、不純物相が混在して発光特性
の低下を招くことがあった。また、高温で長時間加熱す
るため消費エネルギーが大きくなり、蛍光体の製造コス
トを押し上げる要因となっていた。

【0004】そこで、前記方法の欠点を解消し、熱分解
反応工程後の微粉砕工程を不要とし、球形に近い蛍光体
を製造できる、次のような方法が提案された。（特願平
10-258007号）即ち、予め調製した蛍光体原料
水溶液を超音波噴霧器等で微細な液滴となし、熱分解反
応炉で加熱して蛍光体を製造する方法である。しかし、
熱分解反応炉の処理のみで結晶性の高かつ結晶内に均
一に付活することは難しく、発光特性の良好な蛍光体を
得ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題
点を解消し、蛍光体粒子の粒度分布が狭く、凝集粒子が
少なく、球状若しくはそれに近い形状を有し、高純度で
化学組成が均一で、発光特性の優れた蛍光体を確実に製
造することを可能にし、ブラウン管、蛍光ランプ、PD
Pなどに適用する際に、均質で緻密な高輝度蛍光膜を形
成することができる蛍光体の製造方法を提供しようとし
るものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成を
採用することにより前記の課題の解決を可能にした。

(1) 蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を随伴気体中
50 に噴霧して微細な液滴となし、乾燥し、さらに、熱分解

3

合成して蛍光体を製造する方法において、乾燥粒子を随伴する気体を熱分解合成炉に導入して、加熱温度を600～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で処理して熱分解生成物を生成し捕集し、次いで酸加熱処理用の焼成容器に充填して、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、かつ加熱温度を500～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で再加熱処理することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【0007】(2) 前記蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を1200～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低い、加熱温度を1100～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で調整することを特徴とする前記(1)記載の蛍光体の製造方法。

(3) 前記随伴気体、前記熱分解反応時の雰囲気ガス及び／又は前記再加熱処理時の雰囲気ガスとして、酸化性ガス、還元性ガス又は不活性ガスを選択することを特徴とする前記(2)記載の蛍光体の製造方法。

【0008】(4) 前記酸化性ガスとして、空気を用いることを特徴とする前記(3)記載の蛍光体の製造方法。

(5) 前記還元性ガスとして、水素と窒素の混合ガス、水素とアルゴンの混合ガス、一酸化炭素と窒素の混合ガス、又は一酸化炭素とアルゴンの混合ガスを用いることを特徴とする前記(3)記載の蛍光体の製造方法。

(6) 前記不活性ガスとして、窒素又はアルゴンを用いることを特徴とする前記(3)記載の蛍光体の製造方法。

【0009】(7) 前記蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を600～1100℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低い、加熱温度を500～1000℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で調整することを特徴とする前記(1)記載の蛍光体の製造方法。

(8) 前記蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光体の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を600～1300℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低い、加熱温度を500～1200℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で調整することを特徴とする前記(1)記載の蛍光体の製造方法。

【0010】(9) 前記随伴気体、前記熱分解反応時の雰囲気ガス及び／又は前記再加熱処理時の雰囲気ガスとして、還元性ガス又は不活性ガスを選択することを特徴とする前記(7)又は(8)記載の蛍光体の製造方法。

(10) 前記還元性ガスとして、水素と窒素の混合ガス、水素とアルゴンの混合ガス、一酸化炭素と窒素の混合ガス、又は一酸化炭素とアルゴンの混合ガスを用いることを特徴とする前記(9)記載の蛍光体の製造方法。

(11) 前記不活性ガスとして、窒素又はアルゴンを用いる

4

ことを特徴とする前記(9)記載の蛍光体の製造方法。

【0011】(12) 前記還元性ガス又は不活性ガスに、硫化水素又は二硫化炭素を添加することを特徴とする前記(9)～(11)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

(13) 前記再加熱処理工程の加熱温度を、前記熱分解合成工程の加熱温度より200℃以上低く調整することを特徴とする前記(1)～(12)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

【0012】(14) 前記蛍光体の構成金属元素の金属塩を溶解した水溶液中の金属塩の少なくとも10重量%が硝酸塩又は酢酸塩であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

(15) 前記金属塩水溶液に溶解している金属塩の少なくとも50重量%が硝酸塩又は酢酸塩であることを特徴とする前記(14)記載の蛍光体の製造方法。

(16) 前記蛍光体が硫化物又は酸硫化物を主相とする蛍光体の場合、原料溶液にチオ尿素又はチオアセトアミドなどの硫黄を含有する化合物を添加することを特徴とする前記(14)又は(15)記載の蛍光体の製造方法。

【0013】(17) 前記液滴を分級した後、乾燥し、熱分解合成し、再加熱処理することを特徴とする前記(1)～(16)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

(18) 前記分級を慣性分級器で行うことを特徴とする前記(17)記載の蛍光体の製造方法。

(19) 前記分級により、前記液滴の重量平均粒子径を0.5～20μmの範囲で、かつ、それらの90重量%が重量平均粒子径の2倍以下の粒径に調整することを特徴とする前記(17)又は(18)記載の蛍光体の製造方法。

(20) 前記重量平均粒子径を1.0～10μmの範囲で、かつ、それらの90重量%が重量平均粒子径の2倍以下の粒径に調整することを特徴とする前記(19)記載の蛍光体の製造方法。

【0014】(21) 前記分級と同時に、前記液滴の気体中の体積濃度を2倍以上に濃縮することを特徴とする前記(1)～(20)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

(22) 前記乾燥を、酸化性ガス、還元性ガス又は不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする前記(1)～(21)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

(23) 前記乾燥工程後、乾燥粒子を100℃以上に保温した状態で前記熱分解合成工程に移行することを特徴とする前記(1)～(22)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、蛍光体の原料溶液を随伴気体中に噴霧して微細な液滴となし、乾燥し、熱分解合成して蛍光体を製造する方法において、乾燥粒子を随伴気体とともに熱分解合成炉に導入して熱分解生成物を生成した後、焼成容器に移して熱分解合成の加熱温度より100℃以上低い温度で再加熱処理することにより、蛍光体粒子の粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状

5

若しくはそれに近い形状を有し、高純度で化学組成が均一な発光特性に優れた蛍光体の製造を可能にした。

【0016】本発明の蛍光体原料溶液は、蛍光体の構成金属元素を含有する溶液であり、主に、金属塩や有機金属化合物などの水溶性物質で、高温に加熱するときに酸化物、硫化物、酸硫化物に熱分解するものならばその種類を問わない。なお、蛍光体の構成金属元素の酸化物を酸に溶解して金属塩水溶液として使用することも可能である。その中でも、蛍光体の合成を容易にするために、蛍光体の構成金属元素の硝酸塩水溶液や酢酸塩水溶液を使用することが好ましい。硝酸塩水溶液や酢酸塩水溶液を使用するときには、微細な液滴状態の硝酸塩粒子や酢酸塩粒子が形成され、加熱により容易に分解して酸化物、硫化物、酸硫化物などを主相とする蛍光体を生成することができる。

【0017】本発明では、金属塩水溶液に溶解されている金属塩の少なくとも10重量%が硝酸塩又は酢酸塩であることが好ましく、少なくとも50重量%であることがさらに好ましい。この金属塩水溶液には、種々の目的で、蛍光体の構成金属元素以外の金属元素や添加物を含有させても良い。硫化物や酸硫化物を主相とする蛍光体を製造するときには、チオ尿素やチオアセトアミドなどの硫黄を含有する化合物を添加することが好ましい。

【0018】また、水溶液中に少量のフラックスを添加すると、熱分解反応を比較的低温度で短時間で結晶性の高い蛍光体球状粒子を生成することができる。フラックスの具体例としては、ハロゲン化アルカリ金属塩、ハロゲン化アルカリ土類金属塩、ハロゲン化アンモニウム塩、ホウ酸などを挙げることができる。なお、良好な発光特性を得るためには、キラーセンターとなる鉄やニッケルなどの不純物元素の含有量の少ない原料を使用することが大切である。

【0019】蛍光体原料は水や酸に投入して攪拌して完全に溶解させることが望ましい。溶液内の各元素濃度は、蛍光体粒子の直径に対する微細な液滴の直径にしたがって調整される。即ち、蛍光体粒子直径に対する液滴直径の比が大きければ、溶液内の溶質濃度を低くし、その比が小さければ溶質濃度を高く調整するのがよい。良好な蛍光体を合成するためには、水溶液内の金属元素の溶質濃度C（重量モル濃度で、水溶液1kg中に含有される全ての金属元素の合計モル数）は $0.01 \leq C \leq 5.0$ の範囲が適当である。

【0020】金属塩又は金属錯体水溶液から微細な液滴を形成する方法としては、例えば、

①加圧空気で液体を吸い上げながら噴霧して平均粒径1～50 μm の液滴を形成する方法、②圧電結晶からの2MHz程度の超音波を加えて平均粒径4～10 μm の液滴を形成する方法、③孔径が10～20 μm のオリフィスを振動子により振動させて平均粒径5～50 μm の液滴を形成する方法、④回転円板上に溶液を一定速度で落

6

下させて遠心力によって平均粒径20～100 μm の液滴を形成する方法、⑤液体表面に高い電圧を印加して平均粒径0.5～10 μm の液滴を発生する方法などを採用することができる。

【0021】本発明の微細な液滴の形成時の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素、水素、少量の水素を含む窒素や、少量の水素を含むアルゴンなどを使用できるが、良好な発光特性を得るためには、発光に関与する付活剤イオンの種類により気体を選択することが重要である。例えば、酸化雰囲気で原子価を保ちやすいEu³⁺等を付活イオンとする場合は、空気や酸素などの酸化性ガスが好ましく、また還元雰囲気で原子価を保ちやすいEu²⁺等を付活イオンとする場合は、水素や、少量の水素を含む窒素やアルゴンなどの還元性ガスが好ましい。

【0022】微細な液滴を乾燥して金属塩粒子を形成する前に分級して、重量平均粒子径を0.5～20 μm で、90重量%の微細な液滴が重量平均粒子径の2倍以下の粒径に調整することが望ましい。このように粒度分布の狭い液滴から蛍光体粒子を製造すると、平均粒子径が0.1～15 μm の範囲の蛍光体粒子を得ることができ、蛍光膜形成時の塗布特性を良好にすることができる。乾燥前に除かれた微細な液滴は、回収して原料の金属塩水溶液として再使用することができる。

【0023】微細な液滴の重量平均粒子径が0.5 μm より小さな液滴が増えると、得られる蛍光体が極度に小さくなり、蛍光体スラリーを調製するときに、粘度が高くなって蛍光膜の塗布特性が低下する。20 μm より大きな液滴が増えると、得られる蛍光体が極度に大きくなって、緻密で高精細の蛍光膜を形成しにくくなる。より好ましくは、分級により重量平均粒子径を1～10 μm で、90重量%の微液滴が重量平均粒子径の2倍以下の粒径の微細な液滴とするのがよい。

【0024】熱分解合成炉における蛍光体の生産効率を上げるためには、分級時に液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を2倍以上に濃縮することが好ましい。分級器としては、重力分級器、遠心分級器、慣性分級器などを使用できるが、その中でも慣性分級器が好適である。慣性分級器は、同伴する気体の一部と共に、粒子径範囲の下限未満の液滴を除去するのに適している。

【0025】微細な液滴の乾燥方法としては、凍結乾燥や減圧乾燥なども可能であるが、加熱乾燥が好適である。例えば、前記の微細な液滴の形成手段を円筒容器の上方に配置し、下方に乾燥用の加熱帯を設け、下方に流れる随伴気体中に微細な液滴を放出し、降下する間に乾燥させることができる。

【0026】加熱乾燥した金属塩粒子は、100℃以上に保温された状態で熱分解合成炉に移行することが望ましい。100℃を下回ると、乾燥時に発生した水蒸気が凝縮して金属塩粒子を部分的に溶解して凝集し、所望の形状や粒径の蛍光体粒子を得ることができない場合があ

7

る。

【0027】本発明の熱分解合成では、熱分解合成炉内で加熱温度を600～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整し、再加熱処理は、熱分解生成物を焼成容器に充填して、熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、かつ加熱温度を500～1800℃、加熱時間を1.0秒～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。なお、再加熱処理時の凝集粒子の生成をより確実に防止するためには、再加熱処理温度を、熱分解合成温度より200℃以上低くすることが特に好ましい。

【0028】本発明の蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体の場合、熱分解合成は、加熱温度を1200～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、再加熱処理は、熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、加熱温度を1100～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。

【0029】熱分解合成温度が1200℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができず、所望の結晶相からなる酸化物蛍光体を生成できない。また、付活剤イオンが結晶内部を十分に付活できないため、発光特性が低くなる。このような酸化物粉末を、加熱温度を1100～1800℃で、反応時間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱処理しても、結晶性は良好になるものの、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。熱分解合成温度が1900℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると、不要なエネルギーを浪費する。

【0030】一方、再加熱処理の加熱温度が1100℃を下回ったり、加熱時間が10分間を下回ると、結晶性が低い上に付活剤イオンが結晶内に均一に付活されないため、蛍光体の発光特性の良好な蛍光体を得ることができない。また、再加熱処理の加熱温度が1800℃を上回ったり、加熱時間が24時間を上回ると、不要なエネルギーを消費するだけでなく、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。

【0031】本発明の蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体の場合、熱分解合成は、加熱温度を600～1100℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、再加熱処理は、熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、加熱温度を500～1000℃、加熱時間を10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。

【0032】熱分解合成温度が600℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができず、所望の結晶相からなる硫化物蛍光体を生成できない。また、付活剤イオンが結晶内部を

8

十分に付活できないため、発光特性が低くなる。このような硫化物粉末を、加熱温度を500～1000℃で、反応時間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱処理しても、結晶性は良好になるものの、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。熱分解合成温度が1100℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると不要なエネルギーを浪費する。

【0033】一方、再加熱処理の加熱温度が500℃を下回ったり、加熱時間が10分間を下回ると、結晶性が低い上に付活剤イオンが結晶内に均一に付活されないため、蛍光体の発光特性の良好な蛍光体を得ることができない。また、再加熱処理の加熱温度が1000℃を上回ったり、加熱時間が24時間を上回ると、不要なエネルギーを消費するだけでなく、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。

【0034】本発明の蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光体の場合、熱分解合成の加熱温度を600～1300℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、再加熱処理は熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、加熱温度500～1200℃の範囲で、10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。

【0035】熱分解合成温度が600℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができず、所望の結晶相からなる酸硫化物蛍光体を生成できない。また、付活剤イオンが結晶内部を十分に付活できないため、発光特性が低くなる。このような粉末を、加熱温度を500～1200℃で、反応時間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱処理しても、結晶性は良好になるものの、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。熱分解合成温度が1300℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると不要なエネルギーを浪費する。

【0036】一方、再加熱処理の加熱温度が500℃を下回ったり、加熱時間が10分間を下回ると、結晶性が低い上に付活剤イオンが結晶内に均一に付活されないため、蛍光体の発光特性の良好な蛍光体を得ることができない。また、再加熱処理の加熱温度が1200℃を上回ったり、加熱時間が24時間を上回ると、不要なエネルギーを消費するだけでなく、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例でさらに詳細に説明する。

(実施例1) 蛍光体の化学組成が $(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$ となるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウム

9

をそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3（金属元素の合計モル数／水溶液1kg）の均質な金属塩水溶液を作成して原料溶液とした。そして、随伴気体として空気を使用し、1.7MHzで振動する振動子を備えた超音波噴霧器で原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

【0038】この液滴を慣性分級器で分級して、液滴の重量平均粒子径が5μmで、90重量%の液滴が10μm以下の粒径になるように調整すると共に、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。この液滴を200℃で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送し、最高温度が1600℃の熱分解合成炉内で10秒間滞留させて熱分解合成して酸化物粒子を得た。この酸化物粒子を焼成容器に充填して、空気雰囲気中で1400℃で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

【0039】得られた蛍光体粒子のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1μmだった。この蛍光体に対して波長254nm紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

【0040】（実施例2）蛍光体の化学組成が(Ba_{0.9}Eu_{0.1})O・MgO・5Al₂O₃となるように硝酸バリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウムをそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3（金属元素の合計モル数／水溶液1kg）の均質な溶液を作成して原料溶液とした。そして、随伴気体として水素を2体積%含有する窒素を用い、1.7MHzで振動する振動子で原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

【0041】この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が5μmで90重量%の微液滴が10μm以下の粒径の液滴に調整すると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。分級された微液滴を200℃で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が1600℃の熱分解合成炉で10秒間熱分解合成して酸化物粒子を生成し、バッグフィルターで捕集した。この酸化物粒子を焼成容器に充填して、水素を2体積%含有する窒素雰囲気中で1400℃で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

【0042】得られた蛍光体のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1μmだった。この蛍光体に対して波長254nm紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示し

10

た。

【0043】（実施例3）ZnSを主相とする硫化物蛍光体に含有される銀と塩素の濃度が0.01重量%となるように硝酸亜鉛水溶液に、硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液、及びチオ尿素水溶液を添加し、溶質濃度Cが0.3（金属元素の合計モル数／水溶液1kg）の均質な溶液を作成して原料溶液とした。そして、随伴気体として窒素を用い、1.7MHzで振動する振動子で原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

【0044】この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が5μmで90重量%の微液滴が10μm以下の粒径の液滴に調整すると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。分級された微液滴を200℃で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、微量の硫化水素を随伴気体に添加混合した後、最高温度が1000℃の熱分解合成炉で10秒間熱分解合成して硫化物粒子を生成し、バッグフィルターで捕集した。この硫化物粒子を焼成容器に充填して、少量の二硫化炭素を含有する窒素雰囲気中で800℃で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

【0045】得られた蛍光体のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1μmだった。この蛍光体に対して加速電圧25kVの電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

【0046】（実施例4）蛍光体の化学組成が(Y_{0.94}Eu_{0.06})₂O₂Sとなるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムをそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3（金属元素の合計モル数／水溶液1kg）の均質な金属塩水溶液を作成して原料溶液とした。そして、随伴気体として窒素を使用し、1.7Hzで振動する振動子を備えた超音波噴霧器で原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

【0047】この液滴を慣性分級器で分級して、液滴の重量平均粒子径が5μmで、90重量%の液滴が10μm以下の粒径になるように調整すると共に、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。この液滴を空気中で200℃で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送し、微量の硫化水素を随伴気体中に添加混合した後、最高温度が1200℃の熱分解合成炉内で10秒間滞留させて熱分解合成して酸硫化物粒子を生成し、バッグフィルターで捕集した。この酸硫化物粒子を焼成容器に充填して、少量の二硫化炭素を含有する窒素雰囲気中で1000℃で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

11

【0048】得られた蛍光体粒子のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は $1\mu\text{m}$ だった。この蛍光体に対して加速電圧 25 kV の電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

12

【0049】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状で、かつ高純度で化学組成が均一で、発光特性の優れた蛍光体を確実に製造することを可能にし、ブラウン管、蛍光灯、PDPなどに適した均質で緻密な高輝度蛍光膜の形成を可能にした。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 0 1 G	9/08		C 0 1 G 9/08	
C 0 9 K	11/56	C P C	C 0 9 K 11/56	C P C
	11/64	C P M	11/64	C P M
	11/78	C P B	11/78	C P B
	11/84	C P D	11/84	C P D
(72)発明者 三輪 泰一郎		Fターム(参考) 4G076 AA02 AA03 AA13 AB07 BA31		
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ 20		BA43 BD02 BE20 BG06 CA02		
トニクス株式会社内		CA03 DA11		
		4H001 CA06 CA07 CF01 CF02 XA08		
		XA12 XA13 XA16 XA30 XA39		
		XA56 YA63		

